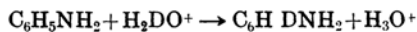


Austauschreaktion der Kernwasserstoffatome des Anilinchlorhydrats in wässrigen Lösungen. II. Die Reaktion in alkalischer Lösung.⁽¹⁾

Von Masao KOIZUMI.

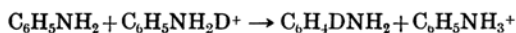
(Eingegangen am 4. Dezember 1939.)

Inhaltsübersicht. Anschliessend an den vorhergehenden Versuch in neutraler und saurer Lösung wird in der vorliegenden Arbeit die Austauschreaktion der Kernwasserstoffatome des Anilinchlorhydrats in alkalischer Lösung untersucht und dadurch kommen wir zu dem Schluss, dass in diesem Fall neben der in saurer Lösung sich als Hauptrolle abspielende Reaktion zwischen neutralen Anilinmolekülen und Hydroxoniumionen:



auch eine solche zwischen Anilinmolekülen und Aniliniumionen:

(1) I. Mittel., dies Bulletin, **14** (1939), 530. Vgl. auch Fussnote (1) in I. Mittel.



als massgebende Reaktion auftritt. Diese Ergebnisse werden durch die Annahme gerechtfertigt, dass in saurer Lösung eine lockere Bindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{---H}_3\text{O}^+$ zwischen Anilinmolekülen und Hydroxoniumionen entsteht.

Einleitung. Bei den vorhergehenden Versuchen wird gefunden, dass die Austauschreaktion der Kernwasserstoffatome des Anilinchlorhydrats in neutraler bzw. saurer Lösung als eine zwischen neutralen Anilinmolekülen und Hydroxo- bzw. Deuteroxoniumionen verlaufende elektrophile Substitutionsreaktion aufgefasst werden kann (vgl. I. Mitteil.):



Anschliessend daran wird nun in der vorliegenden Arbeit dieselbe Reaktion in alkalischer Lösung untersucht, um zu sehen, ob derselbe Mechanismus (1) wie in saurer Lösung auch in alkalischer Lösung die Hauptrolle spielt. Die Versuche haben aber gezeigt, dass dies nicht immer der Fall ist. Der Reaktionsverlauf in alkalischer Lösung erweist sich nämlich als viel komplizierter als in saurer Lösung und wir müssen neben der oben angegebenen Reaktion (1) auch die Reaktion zwischen neutralen Anilinmolekülen und Aniliniumionen in Betracht ziehen:



um den experimentell gefundenen Reaktionsverlauf in alkalischer Lösung befriedigend zu deuten.

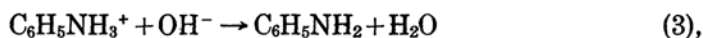
Versuche I. Wenn man zur Lösung des Anilinchlorhydrats in verdünntem schwerem Wasser eine geringe Menge Alkali wie z.B. Kaliumhydroxyd hinzufügt, dann muss die Konzentration der Hydroxoniumionen $[\text{H}_3\text{O}^+]$ - und folglich beim konstant gehaltenen D-Gehalt der Lösung auch die der Deuteroxoniumionen $[\text{H}_2\text{DO}_3^+]$ - mit der zugesetzten Menge des Alkalis umgekehrt proportional ab, dagegen die der neutralen Anilinmoleküle $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]$ proportional zunehmen. Infolgedessen bleibt das Produkt $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2][\text{H}_2\text{DO}_2^+]$ unabhängig von der zugesetzten Menge des Alkalis fast konstant. Falls deswegen dieselbe Reaktion (1) auch in alkalischer Lösung der wesentlichste Faktor bildete, um etwas abzuwechseln, müsste dann die in alkalischer Lösung gefundene mittlere Geschwindigkeitskonstante \bar{k} unabhängig von der Alkalikonzentration denselben Wert wie in saurer Lösung besitzen, mindestens so lange als die Alkalikonzentration in Lösung nicht sehr gross ist. Um diese Erwartung experimentell zu prüfen, werden die Austauschversuche unter Benutzung des mit verschiedener Menge von KOH versetzten verdünnten schweren Wassers durchgeführt. Die sonstige Versuchsanordnung ist im grossen und ganzen dieselbe wie bei den vorhergehenden Versuchen in neutraler und saurer Lösung. Es wird nämlich bei 100° immer mit etwa 1 g KOH-Lösung in schwerem Wasser und 1.25 g Anilinchlorhydrat gearbeitet. Die dadurch gewonnenen Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben, wo die Bedeutung der einzelnen Symbole auf I. Mitteil. verwiesen wird.

Tabelle 1. Einfluss der Alkalikonzentration auf die Austauschgeschwindigkeit.

KOH-Normalität im benutzten schweren Wasser	Versuchsdauer in Min.	M_{ac}	M_w	na	$-X \log Y \cdot 10^3$	$(\bar{k}/2.303) \cdot 10^3$
0 N	Vgl. zweite Versuchsreihe in Tabelle 1 der I. Mitteil.					3.5 ~ 3.6
0.25 N	60	0.0174	0.0557	4.57	3.88	3.6 ~ 3.9
	90	0.0174	0.0557	4.92	5.38	
	120	0.0174	0.0559	5.34	7.69	
0.5 N	30	0.0174	0.0541	3.97	1.84	4.4 ~ 4.7
	50	0.0174	0.0543	4.42	3.31	
	55	0.0174	0.0559	4.60	4.02	
	105	0.0174	0.0558	5.43	8.34	
1.03 N	30	0.0174	0.0552	4.23	2.7	5.6 ~ 5.9
	48	0.0174	0.0555	4.78	4.95	
	50	0.0166	0.0544	4.86	5.18	
	70	0.0161	0.0546	5.02	5.92	
	70	0.0174	0.0552	5.09	6.30	
	90	0.0174	0.0551	5.50	8.93	

Aus dieser Tabelle 1 ersieht man ohne weiteres, dass die mittlere Geschwindigkeitskonstante \bar{k} nicht unabhängig von der Alkalikonzentration ist; die Grösse der Konstante \bar{k} nimmt mit der Alkalikonzentration fast linear zu, wie weiter unten gezeigt wird.

Versuche II. Da der direkte Einfluss der Hinzufügung des Alkalis zur Lösung des Anilinchlorhydrats offenbar die Entstehung der freien Anilinmoleküle gemäss der Reaktion (3) verursacht:



können wir vielleicht denselben Einfluss auf die Austauschgeschwindigkeit wie bei dem Alkalizusatz erwarten, wenn man einen Teil des Anilinchlorhydrats in Lösung durch freies Anilin ersetzt, oder mit anderen Worten ausgedrückt, wenn man die Lösung des Anilinchlorhydrats mit einer bestimmten Menge Anilin versetzt. Bezeichnet man mit M_{ac} die Molzahl des von vornherein in der Lösung befindlichen Anilinchlorhydrats und mit M_a die des zugesetzten Anilins, dann können wir das Austauschäquivalent na für dieses Gemisch von M_{ac} Mol Anilinchlorhydrat und M_a Mol Anilin durch Gl. (4) berechnen (vgl. Gl. (1) und (2) in I. Mitteil.):

$$na = \frac{2(D_a - D_e)}{D_e} \frac{M_w}{(M_{ac} + M_a)} \quad (4),$$

wo M_w die Molzahl des zum Versuch benutzten verdünnten schweren Wassers und D_a und D_e resp. dessen Gehalt an D vor und nach dem Versuch bedeutet. Die Bestimmung der mittleren Geschwindigkeitskon-

stante \bar{k} aus dem so bei verschiedener Versuchsdauer ermittelten Austauschäquivalent na können wir auch mit Hilfe der Gln. (3) in I. Mitteil. durchführen, wenn man M_{ac} in diesen Gln. durch $(M_{ac} + M_a)$ ersetzt. Dementsprechend müssen wir aber das Austauschäquivalent n_1a_1 für die sehr schnell austauschbaren Wasserstoffatome (d.h. Amidwasserstoffatome) und n_2a_2 für die mit messbarer Geschwindigkeit austauschbaren Wasserstoffatome (d.h. Kernwasserstoffatome) in diesen Gln. (3) in I. Mitteil. resp. durch den effektiven Wert $(n_1a_1)^*$ und $(n_2a_2)^*$ ersetzen. Diese beiden effektiven Werte von n_1a_1 und n_2a_2 lassen sich aus den entsprechenden Werten für reines Anilinchlorhydrat $(n_1a_1)_{ac}$ bzw. $(n_2a_2)_{ac}$ und für reines Anilin $(n_1a_1)_a$ bzw. $(n_2a_2)_a$ sowie der Molzahl der beiden Verbindungen M_{ac} und M_a mittels Gln. (5) berechnen:

$$(n_1a_1)^* = \frac{M_{ac}(n_1a_1)_{ac} + M_a(n_1a_1)_a}{M_{ac} + M_a} \quad (5a),$$

$$(n_2a_2)^* = \frac{M_{ac}(n_2a_2)_{ac} + M_a(n_2a_2)_a}{M_{ac} + M_a} \quad (5b).$$

Da aber das Anilinchlorhydratmolekül drei Stücke, dagegen Anilinmolekül nur zwei Stücke Amidwasserstoffatome enthält, während die Anzahl der mit messbarer Geschwindigkeit austauschbaren Kernwasserstoffatome für die beiden Verbindungen gemeinsam drei ist, können wir für Anilinchlorhydrat $n_1 = n_2 = 3$ und für Anilin $n_1 = 2$ und $n_2 = 3$ setzen. Weiter kann man für die beiden Verbindungen gemeinsam $\alpha_1 = 1.1$ und $\alpha_2 = 0.9$ annehmen (vgl. I. Mitteil.). Setzt man deshalb alle diese Werte in obige Gln. (5) ein, so erhält man die Gln.:

$$(n_1a_1)^* = \frac{3.3M_{ac} + 2.2M_a}{M_{ac} + M_a}$$

$$(n_2a_2)^* = \frac{2.7M_{ac} + 2.7M_a}{M_{ac} + M_a} \quad (6).$$

Bei der praktischen Durchführung der Versuche werden die Molzahl des Anilinchlorhydrats M_{ac} und die des Anilins M_a immer so gewählt, dass deren Summe gleich der des Anilinchlorhydrats wird, die bei den vorhergehenden Versuchen I mit Alkalizusatz benutzt wurde (vgl. Tabelle 1 und 2):

$$M_{ac} + M_a = 0.00174 \text{ Mol.}$$

Durch diese Massnahmeregel können wir nämlich die vorliegenden Versuchsergebnisse, die in Tabelle 2 wiedergegeben sind, direkt mit den der vorhergehenden Versuche I vergleichen.

Durch den Zusatz von Anilin wird die Austauschgeschwindigkeit wie erwartet merklich vergrößert. Aber weil die Summe $(M_{ac} + M_a)$ der Molzahl des Anilinchlorhydrats und des Anilins, die bei den vorliegenden Versuchen II benutzt wurden, wie schon oben erwähnt, möglichst gleich der Gesamtmolzahl des bei den vorhergehenden Versuchen I benutzten

Tabelle 2. Einfluss der Konzentration des Anilins auf die Austauschgeschwindigkeit.

Versuchsdauer in Min.	M_{ac}	M_a	M_w	$n\alpha$	$-X \log Y \cdot 10^3$	$(\bar{k}/2.303) \cdot 10^3$
30	0.0169	0.000646	0.0553	4.04	2.32	3.8 ~ 4.1
30	0.0169	0.000653	0.0557	3.97	2.03	
60	0.0169	0.000574	0.0559	4.38	3.56	
180	0.0169	0.000617	0.0552	6.02	—	
360	0.0169	0.000632	0.0554	6.08	—	
30	0.0163	0.00126	0.0556	4.63	4.46	7.7 ~ 8.4
60	0.0163	0.00124	0.0553	5.23	7.53	
180	0.0163	0.00127	0.0558	6.13	—	
25	0.0162	0.00143	0.0555	4.29	3.17	6.4 ~ 6.9
48	0.0162	0.00142	0.0555	4.89	5.67	
70	0.0162	0.00141	0.0556	5.18	7.25	
30	0.0139	0.00354	0.0554	4.88	6.07	11.3 ~ 11.9
60	0.0139	0.00352	0.0555	5.60	11.4	
180	0.0139	0.00347	0.0561	6.32	—	
360	0.0139	0.00355	0.0558	6.32	—	

Anilinchlorhydrats (M_{ac}) gewählt ist, können wir den Vergrößerungseffekt der Geschwindigkeitskonstante \bar{k} in den beiden Reihen der Versuche ohne weiteres vergleichen, wenn man dies bei derselben Konzentration der überschüssigen Anilinmoleküle ausführt. Die Konzentration des überschüssigen Anilins beim Versuche II lässt sich aus der Menge des zugesetzten Anilins sowie dem Volumen der Lösung ohne Umstände berechnen.⁽²⁾ Dagegen wird diese Konzentration bei Versuch I gleich der des zugesetzten Alalkalis angenommen (vgl. Gl. (3)). Die auf diese Weise errechnete Konzentration c_a des überschüssigen Anilins in Lösung wird zusammen mit dem entsprechenden Werte von \bar{k} in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3. Beziehung zwischen der Konzentration des überschüssigen Anilins c_a und der mittleren Geschwindigkeitskonstante \bar{k} .

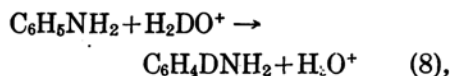
Versuchsreihe I		Versuchsreihe II	
c_a (Mol/Liter)	$(\bar{k}/2.303) \cdot 10^3$	c_a (Mol/Liter)	$(\bar{k}/2.303) \cdot 10^3$
0.09	3.6 ~ 3.9	0.21	3.8 ~ 4.1
0.17	4.4 ~ 4.7	0.43	7.7 ~ 8.4
0.36	5.6 ~ 5.9	0.49	6.4 ~ 6.9
		1.21	11.3 ~ 11.9

(2) Weil für diese Berechnung keine so grosse Genauigkeit verlangt wird, wird das Volumen der Lösung bei Versuchsreihe I durchschnittlich gleich 2.9 ccm und bei Versuchsreihe II 2.8 ccm gesetzt (vgl. Tabelle 1 in I. Mittel.).

Die Resultate in Tabelle 3 sind auch in der nebenstehenden Abb. graphisch dargestellt, wo die gefundenen Werte von \bar{k} gegen die Konzentration c_a des überschüssigen Anilins in Lösung aufgetragen. Aus dieser Abb. wird ohne weiteres ersehen, dass die Grösse der direkt gemessenen Konstante \bar{k} mit der Konzentration c_a des überschüssigen Anilins fast linear zunimmt. Die Versuchsergebnisse in Tabelle 3 können deshalb für die beiden Reihen der Versuche gemeinsam durch eine einzige Gl. (7) mit ausreichender Genauigkeit wiedergegeben werden:

$$(\bar{k}/2.303) \cdot 10^3 = 3.3 + 6.9 \times c_a \quad (7).$$

Diskussion. Falls die massgebende Reaktion in alkalischer Lösung ebenso wie in neutraler und saurer Lösung allein die zwischen neutralen Anilinmolekülen und Deuterioxoniumionen nach dem Schema verlaufende wäre:



dann müsste, wie schon oben hingewiesen wurde, die direkt gemessene mittlere Geschwindigkeitskonstante \bar{k} von der Alkalikonzentration unabhängig sein. Aber weil dies in Wirklichkeit nicht der Fall ist, müssen wir eine weitere Reaktion bzw. Reaktionen zwischen anderen Arten der Moleküle und Ionen in Rechnung ziehen. Als solche kommt in erster Linie die Reaktion zwischen Anilinmolekülen und Aniliniumionen in Betracht:



weil unter all den denkbaren Teilreaktionen, die in Gl. (8) in I. Mitteil. angegeben sind, nur diese Reaktion (9) (Teilreaktion (v) in Gl. (8) in I. Mitteil.) mit der gefundenen Tatsache in Einklang steht, dass die direkt gemessene mittlere Geschwindigkeitskonstante \bar{k} sich mit der Menge des zugesetzten Alkalis vergrössert. Die Konzentration der neutralen Anilinmoleküle $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]$ nimmt nämlich durch den Zusatz von Alkali mit dessen Konzentration proportional zu. Dagegen wird die Konzentration der Aniliniumionen $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]$ durch den Alkalizusatz fast nicht beeinflusst, mindestens so lange als die Menge des zugesetzten Alkalis im Vergleich mit der des Anilinchlorhydrats genügend klein bleibt. Unter diesen Versuchsbedingungen muss deshalb die Geschwindigkeit der Reaktion (9) und folglich auch die Grösse der direkt gemessenen mittleren Geschwindigkeitskonstante \bar{k} mit der zugesetzten Menge des Alkalis proportional zunehmen. Auf diese Weise können wir die vorlie-

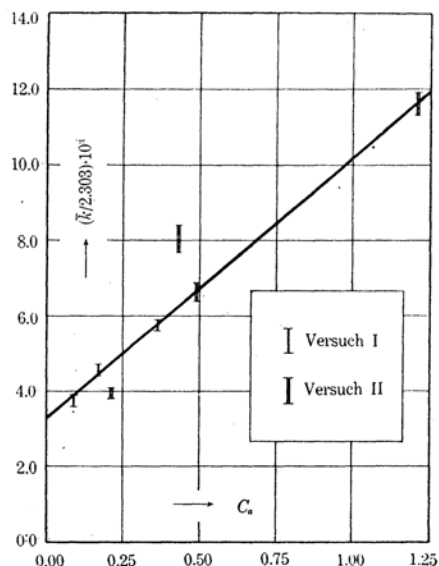


Abb. Beziehung zwischen der Geschwindigkeitskonstante \bar{k} und der Konzentration des überschüssigen Anilins c_a .

genden Versuchsergebnisse in alkalischer Lösung wenigstens qualitativ erklären. Aber weil ein plötzlicher Übergang der massgebenden Reaktion von Reaktion (8) in saurer Lösung zu Reaktion (9) in alkalischer Lösung höchst fraglich erscheint, liegt die Annahme nahe, dass bei der Reaktion in saurer Lösung sich hauptsächlich Reaktion (8) abspielt, dagegen in alkalischer Lösung neben dieser Reaktion (8) auch Reaktion (9) als eine massgebende auftritt.

Dieser auf den ersten Blick schwer begreifliche Übergang des Reaktionsmechanismus von saurer zu alkalischer Lösung können wir vielleicht durch eine Annahme erklären, dass die Anilinmoleküle, die durch die Hydrolyse des Anilinchlorhydrats in neutraler bzw. saurer Lösung entstanden sind, sich in bis zu einem gewissen Grad verschiedenem Zustand befinden als die freien Anilinmoleküle in neutraler bzw. alkalischer Lösung. Beim letzteren Fall befinden sich die Anilinmoleküle $C_6H_5NH_2$ grösstenteils nur als solche in Lösung. Dagegen existieren beim ersten Fall in der Lösung neben den Anilinmolekülen auch eine diesäquivalente (in neutraler Lösung) bzw. diesübertreffende Menge (in saurer Lösung) von Hydroxoniumionen H_3O^+ . Deshalb liegt nahe, dass diese Hydroxoniumionen durch die Aminogruppe des Anilinmoleküls mehr oder weniger herangezogen und unter Umständen eine lockere Bindung zwischen diesen beiden gebildet wird. Diese Annahme erscheint sogar nicht ganz unwahrscheinlich besonders mit Hinsicht auf die moderne Theorie der „Wasserstoffbindung“⁽³⁾ sowie der quasikristallinen Struktur bzw. „Käfig“-Modells von Flüssigkeiten und Lösungen.⁽⁴⁾ Wenn man aus diesem Grunde eine lockere Verbindung zwischen Anilin und Hydroxoniumionen annimmt, die man vielleicht etwa durch die Formel $C_6H_5NH_2 \cdots H_3O^+$ darstellen kann, dann ist naheliegend, dass diese Verbindung wegen ihrer überschüssigen positiven Ladung bzw. infolge Mangels des Benzolkerns an Elektronendichte schwieriger als die freien Anilinmoleküle zu deuterieren ist. Diese Verhältnisse erinnern uns an den Befund der vorhergehenden Versuche in neutraler bzw. saurer Lösung, dass die Aniliniumionen $C_6H_5NH_3^+$ an der Austauschreaktion der Kernwasserstoffatome als die Protonendonatoren fast nicht beteiligt sind. In dieser Hinsicht darf man aber wohl annehmen, dass die Widerstandsfähigkeit der lockeren Verbindung $C_6H_5NH_2 \cdots H_3O^+$ gegen die Deuterierungsreaktion nicht einmal so gross sein kann wie die der Aniliniumionen. Deshalb können diese lockeren Moleküle durch ein so kräftiges Deuterierungsmittel wie Deuteroxoniumionen H_2DO^+ verhältnismässig leicht angegriffen werden, wohl aber nicht durch ein schwächeres Deuterierungsmittel wie z.B. Aniliniumionen $C_6H_5NH_3D^+$. Dies kann gerade die Ursache für den Unterschied sein, dass in saurer bzw. neutraler Lösung hauptsächlich die Reaktion (8) zwischen Anilinmolekülen (streng genommen lockere Verbindung zwischen Anilin und Hydroxoniumionen) und Hydroxoniumionen eine Rolle spielt, während in alkalischer (bzw. mit Anilin versetzter) Lösung daneben auch die Reaktion (9) zwischen Anilinmolekülen und Aniliniumionen als eine massgebende Reaktion auftritt.

(3) Vgl. z.B. K. Kunz, *Angew. Chem.*, **52** (1939), 436.

(4) Vgl. z.B. R. H. Fowler und N. B. Slater, *Trans. Faraday Soc.*, **34** (1938), 81.

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. T. Titani für seine wertvollen Ratschläge und stetige Unterstützung bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen. Zugleich bin ich der Nippon Gakujutsu-Shinkohkai (der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaft) sowie der Hattori-Hohkohkai (Hattori-Stiftung) für ihre finanzielle Unterstützung zu bestem Dank verpflichtet.

Siomi Rikagaku Kenkyu-sho
(*Siomi-Institut für physikalische*
und chemische Forschung)

und

Osaka Teikoku Daigaku Rigaku-bu
Kagaku Kyoshitsu
(*Chemisches Institut der wissenschaftlichen*
Fakultät der Kaiserlichen Universität Osaka)
